

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 807 649

(21) N° d'enregistrement national :

00 04721

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.04.00.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : ANDOUSSET MARIE PASCALE.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.10.01 Bulletin 01/42.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENNANT UN
DERIVE DE LA 3,5-DIAMINO-PYRIDINE ET UN POLYMERÉ EPAISSISSANT PARTICULIER.

(57) L'invention concerne une composition pour la teinture
d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant,
dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un cou-
pleur choisi parmi les dérivés de la 3, 5-diamino-pyridine et
leurs sels d'addition avec un acide, au moins une base
d'oxydation, et un polymère épaisseur particulier.

L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en œuvre ladite composition.

FR 2 807 649 - A1



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES COMPRENANT UN DERIVE DE LA 3,5-DIAMINO-PYRIDINE
ET UN POLYMER EPAISSISSANT PARTICULIER**

- 5 La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de la 3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et au 10 moins un polymère épaississant particulier défini ci-après.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier 15 des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence 20 d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "couleur", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales 25 utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les 30 "bases d'oxydation" et d'autre part par les "couleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre

d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Ainsi, il a déjà été proposé, notamment dans les brevets US-4473375 ou DE-3132885 des compositions de teinture d'oxydation contenant certains dérivés de la 3,5-diamino-pyridine à titre de coupleur, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation.

15

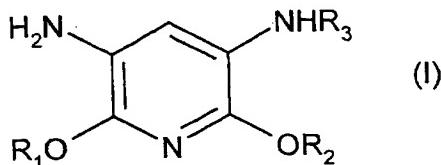
Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques, ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

20

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de façon totalement inattendue et surprenante, de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins un coupleur choisi parmi les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec 25 un acide, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et au moins un polymère épaississant particulier défini ci-après.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

- 30 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,
- (a) à titre de coupleur, au moins un dérivé de 3,5-diamino-pyridine de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄,
 - 5 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄
ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
- et,
- 10 (b) au moins un précurseur de colorant d'oxydation,

caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère épaisissant choisi dans le groupe constitué par :

- 15 (i) les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;
- (ii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iii) les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle(C₁-C₆)
- (iv) les homopolymères et copolymères non-ioniques contenant des monomères à insaturation éthylénique de type ester et/ou amide ;
- 20 (v) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, partiellement ou totalement neutralisés ;
- (vi) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- 25 (vii) les gommes de guar non-ioniques ;
- (viii) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglucane ou de xanthane ;
- (ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya, Tragacanthe, Carrageenane, Agar et Caroube ;
- 30 (x) les hydroxypropyl ou carboxyalkylcelluloses ;
- (xi) les pectines;

(xii) les alginates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances

5 variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

- 10 Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I), au moins un précurseur de colorant d'oxydation, au moins un polymère épaississant ci-dessus défini et au moins un agent oxydant, à l'exclusion de la 2,6-diméthoxy-
15 3,5-diamino-pyridine associée au terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné avec un système oxydant enzymatique à l'uricase.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres
20 kératiniques.

○ L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante
25 contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au moins un précurseur de colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au
30 moins un polymère épaississant défini selon l'invention étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou "kits" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

- De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins une
- 5 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au moins un précurseur de colorant d'oxydation et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant, au moins un polymère épaississant défini selon l'invention, étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.
- 10 Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un compartiment contenant au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au moins un précurseur de colorant d'oxydation, au moins un compartiment contenant au moins un polymère épaississant défini selon l'invention, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.
- 15 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- 20 Parmi les dérivés de 3,5-diaminopyridine de formule (I) conformes à l'invention, on peut citer la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-di-(β -hydroxyéthyoxy)-3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 Selon l'invention, la composition tinctoriale renferme de préférence la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide.
- 30 Le ou les dérivés de 3,5-diamino-pyridine de formule (I) utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

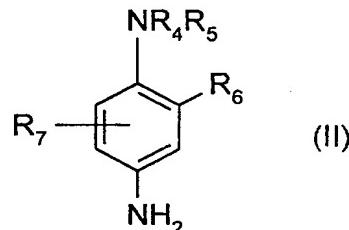
La composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un précurseur de colorant d'oxydation ou base d'oxydation.

La nature de ces bases d'oxydation n'est pas critique.

Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les

- 5 bases doubles, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les
10 composés de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
15 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
20
- R₆ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- 25 - R₇ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

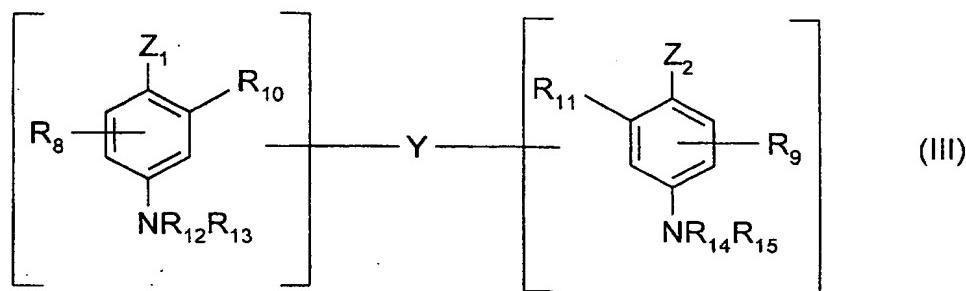
Parmi les paraphénylénediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, 5 la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl 10 aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) 15 paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-méthyl- 20 1-N-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 25 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;

10 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$;

15 - R_8 et R_9 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ou un bras de liaison Y ;

- R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$;

20

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer

25 notamment les radicaux amino, monoalkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)amino, dialkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)amino, trialkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)amino, monohydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)amino, imidazolinium et ammonium.

- Parmi les bases doubles de formules (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) 5 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.
- 15 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :
- (IV)
- 20
- dans laquelle :
- R₁₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
 - 25 - R₁₇ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₆ ou R₁₇ représente un atome d'hydrogène.
- 30

Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)-amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969, WO-94/08970, FR-A-2 733 749 et DE-195 43 988 comme le 15 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl 20 pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 25 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention la ou les bases d'oxydation 30 sont choisies parmi les paraphénylènediamines.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

5 Polymères épaississants selon l'invention.

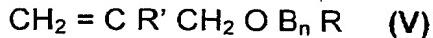
(i) Les polymères épaississants amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse selon l'invention, sont de préférence de type anionique, non ionique, ou cationique.

10 Polymères épaississants amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique.

Parmi eux, on peut citer :

-(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est :

15 constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (V) suivante :



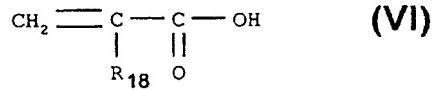
20 dans laquelle R' désigne H ou CH_3 , B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement 25 préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C_{18}).

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

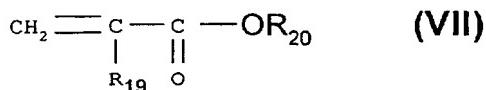
30 Parmi ces polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le

phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

- Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).
- 10 - (II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10} - C_{30}) d'acide carboxylique insaturé.
- De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule
15 (VI) suivante :



dans laquelle, R_{18} désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10} - C_{30}) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (VII) suivante :



dans laquelle, R_{19} désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH_3 (motifs méthacrylates), R_{20} désignant un radical alkyle en C_{10} - C_{30} , et de préférence en C_{12} - C_{22} .

Des esters d'alkyles (C_{10} - C_{30}) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères

5 comprenant :

(i) essentiellement de l'acide acrylique,

(ii) un ester de formule (VII) décrite ci-dessus et dans laquelle R₁₉ désigne H ou CH₃, R₂₀ désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique

10 copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique

15 (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

20 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX .

25

-**(III)** les terpolymères d'anhydride maléique/α-oléfine en C₃₀-C₃₈/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/α-oléfine en C₃₀-C₃₈/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

30

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique,

(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à 5 insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool béhenyle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

10

Polymères épaisseurs amphiphiles à chaîne grasse de type non ionique.

Parmi eux, on choisit de préférence :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

15 on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par 20 la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

25

-(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1 (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.

30

-(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

5

-(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

10

-(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

15

-(6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

20

-(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes

25 lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts
30 d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par

exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne 5 polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences 10 lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208 , 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM & 15 HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylque et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylique et de méthylène bis(4- 20 cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en C₁₂₋₁₄ et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en C₁₈ de chez AKZO.

25 Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C₂₀ et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la 30 société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Polymères épaississants amphiphiles à chaîne grasse de type cationique.

Parmi ces polymères, ceux utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à 5 groupements latéraux aminés non cycliques.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant 10 au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

15 Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone.

Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à 20 chaînes grasses en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

25

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylque polyoxyéthyléné(20)).

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les 30 polymères 8781- 121B ou 9492-103 proposés par la société NATIONAL STARCH.

Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, on préfère utiliser un polymère épaississant amphiphile à chaîne grasse de type non ionique.

- (ii) Parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société GOODRICH ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA.
- (iii) Parmi les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle en C₁-C₆, on peut citer le produit vendu sous la dénomination VISCOATEX 538C par la société COATEX qui est un copolymère réticulé d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle en dispersion aqueuse à 38% de Matière Active ou le produit vendu sous la dénomination ACULYN 33 par la société ROHM & HAAS qui est un copolymère réticulé d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle en dispersion aqueuse à 28% de Matière Active.
- (iv) Parmi les homopolymères ou copolymères non-ioniques contenant des monomères à insaturation éthylénique de type ester et/ou amide, on peut citer les produits vendus sous les dénominations de : CYANAMER P250 par la société CYTEC (polyacrylamide); PMMA MBX-8C par la société US COSMETICS (copolymère méthacrylate de méthyle / diméthacrylate d'éthylèneglycol); ACRYLOID B66 par la société RHOM & HAAS (copolymère méthacrylate de butyle / méthacrylate de méthyle); BPA 500 par la société KOBO (polyméthacrylate de méthyle).
- (v) Parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, on peut citer ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP-A-503 853 (faisant partie intégrante du contenu de la description).
- (vi) Parmi les homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST.

Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR-2416723, US-2798053 et US-2923692).

5

(vii) Les gommes de guar non ioniques peuvent être modifiées ou non modifiées. Les gommes de guar non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPECTINE, et sous les dénominations MEYPRO-GUAR 50 et JAGUAR C par la société MEYHALL.

10 Les gommes de guar non-ioniques modifiées sont notamment modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆.

Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

15 Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur

20 la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous

25 la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

(viii) Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglucane ou de xanthane, les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya,

30 Tragacanthe, Carrageenane, Agar et Caroube, les hydroxypropylcelluloses et carboxyalkylcelluloses, les pectines et les alginates sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON

intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

- Parmi ces gommes, les scléroglucanes plus particulièrement utilisés selon la présente invention, sont représentés par les produits vendus sous la
- 5 dénomination ACTIGUM CS par la société SANOFI BIO INDUSTRIES et en particulier ACTIGUM CS 11 et sous la dénomination AMIGEL par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL. D'autres scléroglucanes tels que celui traité au glyoxal dans la demande de brevet français N°2633940 peuvent également être utilisés.
- 10 Les Xanthanes plus particulièrement utilisés selon la présente invention, sont représentés par les produits vendus sous les dénominations KELTROL, KELTROL T, KELTROL TF, KELTROL BT, KELTROL RD, KELTROL CG par la société NUTRASWEET KELCO, ou sous les dénominations RHODICARE S, RHODICARE H par la société RHODIA CHIMIE.

15

(x) Parmi les hydroxypropylcelluloses, on peut citer les produits vendus sous les dénominations KLUCEL EF, KLUCEL H, KLUCEL LHF, KLUCEL MF, KLUCEL G, par la société AQUALON.

20

Parmi les carboxyalkylcelluloses, on utilise de préférence la carboxyméthylcellulose dont on peut citer les produits vendus sous les dénominations BLANOSE 7M8/SF, BLANOSE RAFFINEE 7M, BLANOSE 7LF, BLANOSE 7MF, BLANOSE 9M31F, BLANOSE 12M31XP, BLANOSE 12M31P, BLANOSE 9M31XF, BLANOSE 7H, BLANOSE 7M31, BLANOSE 7H3SXF, par la société AQUALON, ou encore AQUASORB A500 et AMBERGUM 1221, par le

25 société HERCULES, ou encore CELLOGEN HP810A et CELLOGEN HP6HS9, par la société MONTELLO, ou encore PRIMELLOSE par la société AVEBE.

Le ou les polymères épaississants ainsi définis et utilisables dans les compositions tinctoriales de la présente invention sont présents de préférence à raison de 0,01 à 10% environ en poids, en particulier à raison de 0,1 à 5% environ en poids par rapport au poids total de la composition .

La composition de teinture selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs coupleurs différent des 3,5-diamino-pyridines de formule (I) selon

l'invention et choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles, les pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazoles, les pyrazol-5-ones, les pyridines différentes des 3,5-diamino-pyridines de formule (I) selon

5 l'invention, les indoles, les indolines, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles et les quinolines, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -

10 hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, 15 la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1-H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl pyridinium, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

25

Les sels d'addition avec un acide des 3,5-diamino-pyridines de formule (I), des précurseurs de colorant d'oxydation et des coupleurs additionnels éventuellement présents et utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les 30 tartrates, les lactates et les acétates.

La composition de teinture selon l'invention peut également contenir des colorants directs utilisés notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de

reflets; ils peuvent alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

5

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et 10 l'alcool phénylethylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther 15 du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace 20 d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines 25 comme le panthénol, des opacifiants, ou des polymères autres que ceux de l'invention.

De préférence, la composition selon l'invention contient un polymère cationique.

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou 30 antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents

dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools

5 gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylque, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

10 De préférence, la composition colorante et/ou la composition oxydante de la composition prête à l'emploi selon l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif 15 nonionique.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation

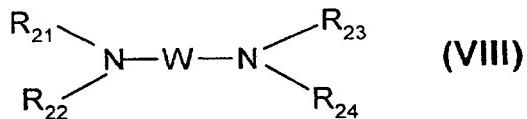
20 selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de 25 métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

30 On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 3 et 12. Il est de préférence compris entre 5 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les 10 carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VIII) suivante :



- 15 dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₁, R₂₂, R₂₃ et R₂₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.
- 20 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.
- 25 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 30 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante

décrivées ci-dessus, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à

5 les sécher.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES 1 à 3

- 10 On a préparé les 3 compositions tinctoriales suivantes :
 (exprimées en grammes - MA* désigne Matière Active)

	<u>Exemple 1</u>	<u>Exemple 2</u>	<u>Exemple 3</u>
Dichlorhydrate de 2,6-diméthoxy-3,5-diaminopyridine (couleur de formule (I)).....	0,363	0,484	0,605
Paraphénylénediamine (base d'oxydation).....	0,324		
Sulfate de N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-paraphénylénediamine (base d'oxydation).....		0,936	
Dichlorhydrate de 2-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylénediamine (base d'oxydation).....			1,125
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène (couleur additionnel).....	0,361	0,241	0,602
Aculyn 44 vendu par la société ROHM & HAAS (polymère amphiphile non-ionique à chaîne grasse).....	4		
Carbopol 980 vendu par la société GOODRICH (acide polyacrylique réticulé).....		1	
Jaguar HP105 vendu par la société RHODIA CHIMIE (hydroxypropylguar).....			2
Support de teinture commun.....	(*)	(*)	(*)

(*) Support de teinture commun

- Lauryl éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles

- 15 d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 70%, vendu

sous la dénomination TEXAPON NSW par la société GOGNIS.... 6,44 MA*

- Monoéthanolamide d'acide alkyl(C13/C15 70/30 50% linéaire)

éther carboxylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène..... 5,0

- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en

5 solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination

DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,80 MA*

- Thiolactate d'ammonium en solution aqueuse à 58%..... 0,46 MA*

- Ammoniaque à 20,5% de NH₃ 12,0

- Eau déminéralisée..... qsp..... 100

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) de pH 3.

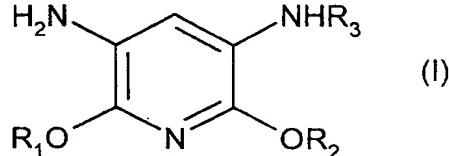
15 Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées. Elles ont été teintes dans les nuances réunies dans le tableau ci-dessous :

20

EXEMPLES	Nuance
1	Brun naturel cendré
2	Châtain naturel cendré
3	Brun naturel cendré

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant,
 5 dans un milieu approprié pour la teinture,
(a) à titre de coupleur, au moins un dérivé de 3,5-diamino-pyridine de formule
 (I) suivante :



- 10 dans laquelle :
 - R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄
 15 ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;
 et,
(b) au moins un précurseur de colorant d'oxydation,

caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère
 20 épaississant choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;
- (ii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iii) les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle(C₁-C₆)
- 25 (iv) les homopolymères et copolymères non-ioniques contenant des monomères à insaturation éthylénique de type ester et/ou amide ;
- (v) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, partiellement ou totalement neutralisés ;
- 30 (vi) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;

- (vii) les gommes de guar non-ioniques ;
 - (viii) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglucane ou de xanthane ;
 - (ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques,
 - 5 gommes Ghatti, gommes Karaya, Tragacanthe, Carrageenane, Agar et Caroube ;
 - (x) les hydroxypropyl ou carboxyalkylcelluloses ;
 - (xi) les pectines;
 - (xii) les alginates.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) sont choisies parmi la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-di-(β -hydroxyéthyloxy)-3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la 3,5-diamino-pyridine est la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) et leurs sels d'addition acide représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 25 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) et leurs sels d'addition acide représentent de 0,005 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 30 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation est choisi parmi les paraphénylenediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les précurseurs de colorant d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère épaississant amphiphile à chaîne grasse est de type anionique, non-ionique ou cationique.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le 10 polymère épaississant amphiphile à chaîne grasse est non-ionique.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.
- 15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les polymères épaississants représentent de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur additionnel.
13. Composition selon la revendication 12 , caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, 25 les métadiphénols, les naphtols, les coupleurs hétérocycliques différents des 3,5-diamino-pyridines de formule (I), et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des 3,5-diamino-

pyridines de formule (I), des précurseurs de colorant d'oxydation et des coupleurs additionnels sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

- 5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct dans la proportion de 0,001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur ou antioxydant, dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 18. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition colorante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 17 et d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant,
- 20 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.
- 25 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- 30 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 3 à 12.
- 5 23. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères dans la proportion de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 24. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère épaississant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 11 étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.
- 15 25. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux contient au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, et un deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant, au moins un polymère épaississant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 11 étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.
- 20 26. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un compartiment

contenant au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, au moins un compartiment contenant au moins un polymère épaississant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 11, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

6

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	US 4 923 977 A (G. LANG ET AL.) 8 mai 1990 (1990-05-08) * revendication 1; exemple 13 *	1	A61K7/13		
A	DE 40 18 335 A (WELLA AG) 12 décembre 1991 (1991-12-12) * revendications 1,7; exemple 7 *	1			
A	US 5 279 616 A (G. LANG ET AL.) 18 janvier 1994 (1994-01-18) * colonne 4, ligne 65 - colonne 5, ligne 10; exemple 5 *	1			
A	US 5 743 919 A (H. MOELLER ET AL.) 28 avril 1998 (1998-04-28) * colonne 8, ligne 23-25 * * colonne 9, ligne 31; revendication 1 *	1			
A	US 4 698 065 A (H. HOEFFKES ET AL.) 6 octobre 1987 (1987-10-06) * revendication 1 *	1			
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)			
		A61K			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
23 janvier 2001		Glikman, J-F			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.				
A : arrête-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				

THIS PAGE BLANK (USPTO)